
This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C09D 4/02, 175/16, C08J 7/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/11129</p> <p>(43) 国際公開日 1997年3月27日(27.03.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/02723</p> <p>(22) 国際出願日 1996年9月20日(20.09.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/264712 1995年9月20日(20.09.95) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)(JP/JP) 〒104 東京都中央区京橋2丁目3番19号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者：および</p> <p>(75) 発明者／出願人 (米国についてののみ) 福島 洋(FUKUSHIMA, Hiroshi)(JP/JP) 田村 操(TAMURA, Misao)(JP/JP) 竹本 柁(TAKEMOTO, Osamu)(JP/JP) 米倉克実(YONEKURA, Katsumi)(JP/JP) 〒461 愛知県名古屋市東区砂田橋4丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社 商品開発研究所内 Aichi, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 生田哲郎(IKUTA, Tetsuo) 〒150 東京都渋谷区神宮前3丁目7番5号 青山MSビル7階 生田・名越法律特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: COATING COMPOSITION FORMING WEAR-RESISTANT COAT AND ARTICLE COVERED WITH THE COAT</p> <p>(54)発明の名称 耐摩耗性被膜形成被覆組成物及び該被膜被覆物品</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A coating composition forming a wear-resistant coat which comprises (A) an ultraviolet-curing silicone prepared by chemically modifying particulate colloidal silica with a specific silane compound, (B) a monomer mixture comprising a (meth)acrylate having a specific isocyanurate skeleton and a urethane poly(meth)acrylate having an alicyclic skeleton, and (C) a photo-polymerization initiator. By virtue of the use of a urethane poly(meth)acrylate having an alicyclic skeleton as part of the component (B) and the use of the component (A) having an enhanced degree of chemical modification, the compatibility of the component (A) with the component (B) is so improved as to give a hardened coat excellent in wear resistance, weathering resistance and endurance.</p>		

(57) 要約

(A) コロイダルシリカ微粒子と特定シラン化合物を化学修飾反応させて得られる紫外線硬化性シリコーン、(B) 特定イソシアヌレート骨格を有する(メタ)アクリレートと、(脂環式骨格を有するウレタンポリ(メタ)アクリレートとからなる単量体混合物、及び(C) 光重合開始剤からなる耐摩耗性被膜形成被覆組成物である。

(B) 成分として、脂環式骨格を有するウレタンポリ(メタ)アクリレートを併用して用いることにより、化学修飾の反応度を高めた(A)成分を用いることにより、(A)成分と(B)成分との相溶性が良好となり、優れた耐摩耗性、耐候性、耐久性を有する硬化被膜が得られる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア	TD	チャード
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	UA	ウクライナ	TG	トゴ
BR	ブラジル	IE	アイルランド	ML	マリ	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CH	スイス	KE	ケニア	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	US	米国
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	RO	ルーマニア		

明 細 書

耐摩耗性被膜形成被覆組成物及び該被膜被覆物品

技 術 分 野

5

本発明は、耐摩耗性被膜を形成しうる被覆組成物及び該被膜で被覆された物品に関し、より詳しくは、活性エネルギー線照射により硬化し、基材表面に、透明性、耐摩耗性、表面平滑性、耐熱性、耐薬品性、耐久性、耐候性及び基材との密着性に優れた架橋硬化被膜
10 から成る耐摩耗性被膜を形成しうる被覆組成物及び該被膜で被覆された物品に関する。

背 景 技 術

ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリメタクリルイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリオレフィン樹脂などの合成樹脂成形品は、ガラス製品に比べて軽量で耐衝撃性に優れる。また、透明性も良好で成形加工が容易であるなどの種々の利点もあり、近年、自動車用の窓材、ヘッドランプ、テールランプなどの他、建築用窓材、ハイウェーの防音壁など、種々の分野で利用されてい
20 る。

しかし反面、これらの合成樹脂成形品は、その表面の耐摩耗性が不足しているため、他の硬い物体や砂塵との接触、摩擦、ひっかきなどによって表面に損傷を受けやすい。表面に発生した損傷は成型品の商品価値を著しく低下させたり、短期間で使用不能にさせたり
25 するので表面の耐摩耗性を改良することが強く要求されている。また、上記した自動車用材料として使用される場合には、特に耐候性

も重要な要件となる。

合成樹脂成形品のこのような欠点を改良する方法については、従
来より種々検討されてきており、例えば、アルキルトリアルコキシ
5 シランを主成分としたシラン化合物の部分加水分解縮合物とコロイ
ダルシリカとからなる塗料を成形品表面に塗布し、次いでこれを加
熱処理し、架橋硬化被膜を形成させてその耐摩耗性を改良する方法
(米国特許第 4,006,271 号明細書)がある。

この方法によって、高度な耐摩耗性を備えたプラスチック成形品
10 が得られるが、耐久性や耐候性に関して未だ満足できるものではな
く、また、この被膜は主成分が上記シラン化合物の部分加水分解縮
合物とコロイダルシリカとからなる塗料であるために、密着性が不
十分である。

15 そこでこの密着性を改良した被膜とするため、プラスチック成形
品に予めアクリル系またはシリコン系等のプライマー処理を施して
該成形品とプライマーとの密着性をだし、次いで上記塗料をプライ
マー層の上に塗装して硬化する方法により該プライマー層と被覆材
層との密着性を向上する方法が開発されている。しかし、この塗装
20 法はその処理工程が複雑となるとともに、満足する性能を有さない。
また塗装硬化時間が長いため、経済的にも不利であり、生産性も劣
る。

この欠点を改善する方法として、特表昭 57 - 500984 号 (米国特
25 許第 4,348,462 号) 公報には、コロイダルシリカとメタクリロイル
オキシ基またはグリシジル基を有するアルコキシシランを少量含み、

主成分を非シリルアクリレートとしてプラスチック成形品表面との密着性を向上させた紫外線硬化性塗料、及びこの塗料をプラスチック成形品表面に塗布し、次いで紫外線を照射して硬化せしめ、耐摩耗性被膜を有するプラスチック成形品を得る方法が示されている。また、コロイダルシリカ、シリルアクリレートの加水分解物を少量含
5 5 主成分を多官能アクリレートとした光重合開始剤を含む実質的に非重合性有機溶剤を含有しない被覆材組成物が特開昭 58 - 1756 号（米国特許第 4,455,205 号、4,486,504 号、4,491,508 号）公報に、ラジカル重合性シランで化学修飾したコロイダルシリカを少
10 量含み、主成分が多官能アクリレート及び特定構造の多官能ウレタンアクリレートからなる紫外線硬化型被覆材組成物が特開平 4 - 214743 号（米国特許第 5,258,225 号、5,426,131 号）公報に開示されている。

これらの耐摩耗性被膜を形成する組成物は、プライマー処理を施
15 すことなく基材との密着性に優れ、塗装硬化時間の短縮を図ることができるものの、形成した被膜に濁りが発生して、完全に透明な硬化被膜が得られにくいとともに、また耐候性と耐摩耗性等の耐久性とのバランスが不十分であった。

本発明者らは、上記問題について原因解析を進めたところ、コロ
20 イダルシリカとラジカル重合性シラン化合物との縮合反応が十分でないため、得られる化学修飾したコロイダルシリカと多官能アクリレートとの相溶性に劣ることが原因であることを見だし、特開平 3 - 275769 号公報に示す如く、（メタ）アクリロイルオキシシランで十分に縮合反応を進めて化学修飾したコロイダルシリカを含む、ビス（アクリロイルオキシエチル）ヒドロキシエチルイソシアヌレート、及び光重合開始剤とよりなる光重合性被覆材組成物を提案した。
25

この被覆組成物より形成した硬化被膜は、濁りがなく透明で光学特性も良好で、テーバー摩耗試験、スチールウールテスト等による耐摩耗性及び耐候性も比較的良好であるという特徴を有するものの、ヒートサイクルテストにより硬化被膜にクラックを生ずるという問題があり、未だ十分な特性を備えた紫外線硬化型被覆材とはいえないものであった。

本発明者らは、上記問題についての原因解析を進めたところ、コロイダルシリカと（メタ）アクリロイルオキシシラン化合物との縮合反応を十分に進めることによって化学修飾したコロイダルシリカとビス（アクリロイルオキシエチル）ヒドロキシエチルイソシアヌレートとの相溶性はある程度改良されるものの、未だその相溶性は十分なものでなく、このため硬化被膜を形成させる過程における両成分の相分離を十分に抑制することができないことが大きな要因であることを見いだした。

発 明 の 開 示

本発明は、上述の観点に基づいて、多官能アクリレートとしてポリ（アクリロイルオキシアルキル）イソシアヌレートと脂環式骨格を有するウレタンポリ（メタ）アクリレートとを併用して用いることにより、硬化被膜中でのコロイダルシリカの相分離を十分に抑制することができ、ヒートサイクルテストによるクラックの発生のない優れた耐熱性を有する硬化被膜の形成が可能であるとともに、耐摩耗性及び耐候性のバランスも格段に向上できる被膜を形成しうる被覆組成物が得られることを見いだし、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、（A）（a-1）コロイダルシリカ微粒子40～

90重量%（固形分として）を、(a-2) 下記の一般式 (I)



- 5 (式中、Xは $CH_2=CH-COO-$ 基、 $CH_2C(CH_3)-COO-$ 基、または $CH_2=CH-$ 基、 R^1 は炭素数0~8のアルキレン基、 R^2 、 R^3 は炭素数1~8のアルキル基、aは1~3の正の整数、bは0~2の正の整数で、 $a+b$ は1~3の正の整数を表す。)

で示されるラジカル重合性シラン化合物またはその加水分解物 10~
10 60重量%（固形分として）で化学修飾した紫外線硬化性シリコーン
1~50重量部（固形分として）、
(B) (b-1) 下記一般式 (II)



- (式中、 X^1 、 X^2 、及び X^3 は、アクリロイル基、メタクリロイル基、水
20 素原子またはアルキル基を示し、これらのうち少なくとも2個はアクリ
ロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基であり、 R^4 、 R^5 及
び R^6 はオキシアルキレンオキシ基またはポリオキシアルキレンオキ
シ基を示す。)

で示されるポリ〔(メタ)アクリロイルオキシアルキル〕イソシアヌ
25 レート30~90重量部と、(b-2) 1分子中に少なくとも2個の(メ
タ)アクリロイルオキシ基を有し、脂環式骨格を有するウレタンポ

リ（メタ）アクリレート 10～70 重量部（ただし（b-1）成分と（b-2）成分の合計量を 100 重量部とする）とからなる単量体混合物 45～95 重量部、及び

（C）光重合開始剤 0.01～5 重量部

- 5 （但し、（A）～（C）成分の合計量を 100 重量部とする。）

からなることを特徴とする耐摩耗性被膜形成被覆組成物、及び該被膜で被覆した物品にある。

発明を実施するための最良の形態

- 10 本発明の耐摩耗性被膜を形成しうる被覆組成物（以下、被覆組成物と略記）の構成成分について説明する。

（A）成分（紫外線硬化シリコーン）について

- 15 （A）成分である紫外線硬化性シリコーンは、（a-1）成分であるコロイダルシリカ微粒子を、（a-2）成分である上記一般式（1）で示されるラジカル重合性シラン化合物もしくはその加水分解物で化学修飾したものである。

以下、この（a-1）成分及び（a-2）成分について詳細に説明する。

20

（a-1）成分

（a-1）成分であるコロイダルシリカ微粒子は、一次粒子径が 1～200m μ の無水ケイ酸の超微粒子を水または有機溶媒に分散させたものである。

25

コロイダルシリカに使用される分散媒としては、水；メタノール、

エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、イソブタノール、*n*-ブタノールなどのアルコール系溶剤；エチレングリコールなどの多価アルコール系溶剤；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどの多価アルコール誘導体；メチルエチルケトン、メチルイソブチル
5 ケトン、ジアセトンアルコールなどのケトン系溶剤；2-ヒドロキシ
エチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラ
ヒドロフルフリルアクリレートなどのモノマー類があるが、中でも
炭素数3以下のアルコール系溶剤が（a-2）成分との化学修飾反応
工程上特に好ましい。

10

これらのコロイダルシリカは、公知の方法で製造され、市販もさ
れている。一次粒子径は1~200m μ のものが好ましく、5~80m μ
のものが特に好ましい。粒子径が1m μ に満たないものは（a-2）
成分による化学修飾反応工程においてゲル化を起こしやすく、また、
15 一次粒子径が200m μ を超えたシリカ微粒子を含む被覆組成物より
形成した硬化被膜はその透明性が低下するので好ましくない。

コロイダルシリカは、本発明の被覆組成物より形成した硬化被膜
の耐摩耗性を著しく改善する作用を有している。特に、ケイ砂等の
20 微粒子は、硬化被膜の耐摩耗性の改善効果が大きい。しかし、コロ
イダルシリカを単独で紫外線硬化型被覆材組成物中に分散したもの
はその分散性がかなり不足し、この被覆組成物を用いては、合成樹
脂成形品表面に対する密着性が劣る。

そこで、本発明においては、コロイダルシリカを（a-2）成分で
25 化学修飾したものを用いることにより、上記難点を著しく改善し得
た。特に、（a-1）成分と（a-2）成分との反応度を高める程、得

られた (A) 成分の (B) 成分との相溶性が良好となり、硬化被膜の耐摩耗性、耐候性、耐久性が向上する。

(a-2) 成分

- 5 (a-2) 成分である上記一般式 (I) で示されるラジカル重合性シラン化合物またはその加水分解物は、(a-1) 成分であるコロイダルシリカと反応して (B) 成分である多官能 (メタ) アクリレートとの相溶性を向上させる成分である。(a-2) 成分としては、紫外線照射により重合活性を示すアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基またはビニル基を有するシラン化合物が用いられ、この
- 10 シラン化合物を用いることにより化学修飾したコロイダルシリカ、すなわち紫外線硬化性シリコーン (A) は、(B) 成分の多官能 (メタ) アクリレートと紫外線重合により化学結合を形成し、得られる硬化被膜を強靱にすることができる。本発明の被覆組成物より形成した
- 15 硬化被膜は、スチールウール等の金属繊維等で擦過した場合にも十分に耐え耐摩耗性の改善効果を大きくすることができる。

- (a-2) 成分としては、例えば、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、2-メタクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、2-
- 20 -アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、2-メタクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、2-アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、3-
- 25 -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメト

キシシラン、ビニルトリエトキシシランなどから選択される少なくとも1種のシラン化合物またはその加水分解物が具体例として挙げられる。

上記した中でも、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランから選択される少なくとも1種のシラン化合物、またはその加水分解物が特に望ましい。

10

これらシラン化合物の加水分解物は、シラン化合物1モルに対して、アルコール溶媒等有機溶媒の存在下または非存在下において、必要に応じて0.5~6モルの0.001~0.1規定の塩酸または酢酸水溶液等の加水分解触媒を加え、常温または加熱下で攪拌する等の常法によって得ることができる。

15

次に、ラジカル重合性シラン化合物またはその加水分解物にて化学修飾したコロイダルシリカである紫外線硬化性シリコーン(A)の製法について説明する。

20

この紫外線硬化性シリコーン(A)の製法については特開平7-109355号広報に開示の製法と同じであり、ここに記載以外の詳細については同広報に開示される。

(A)成分の製造は、(a-1)成分のコロイダルシリカと(a-2)成分であるラジカル重合性シラン化合物またはその加水分解物の存在下で、コロイダルシリカ中の分散媒及び、加水分解で生じた低級

25

アルコールを常圧または減圧下でトルエン等の非極性溶媒とともに共沸留出させ、分散媒を非極性溶媒に置換した後、加熱下で脱水縮合反応させる工程で行われる。

- 5 まず、(a-1)成分のコロイダルシリカと(a-2)成分であるラジカル重合性シラン化合物との混合物に加水分解触媒を加え、常温または加熱下で攪拌する等の常法によって、シラン化合物の加水分解を行う。次に、コロイダルシリカ中の分散媒及び、加水分解で生じた低級アルコールを常圧または減圧下で非極性溶媒とともに共沸留出させ、分散媒を非極性溶媒に置換した後、60~150℃、好ましくは80~130℃の温度で固形分濃度を30~90重量%、好ましくは50~80重量%に保持しながら、0.5~10時間攪拌下に反応せしめる。この時縮合反応で生ずる水を非極性溶媒とともに共沸留去するのが好ましい。この反応は、(a-1)成分と(a-2)成分との反応度を
10 高める良い方法である。更に、化学修飾反応を促進させる目的で酸、塩基、塩等の触媒を用いてもよい。

- この製法により製造された、シラン化合物で化学修飾したコロイダルシリカである紫外線硬化性シリコーン(A)は、親水性表面を有するコロイダルシリカの表面をラジカル重合性シラン化合物またはその加水分解物で被覆して疎水化されており、本発明で特定する多官能アクリレートからなる単量体混合物(B)との相溶性が向上し、この被覆組成物より形成する被膜の透明性が良好となる。特に厚い被膜を形成したときでも被膜のヘイズがほとんどないので光学用の
20 物品に最適である。前述したように、(a-1)成分と(a-2)成分の反応度を高める程、(A)成分と(B)成分との相溶性が向上するが、

これはコロイダルシリカの表面をラジカル重合性シラン化合物またはその加水分解物で化学修飾、すなわち被覆される度合が高まり、疎水性が高まるからである。

- 5 上記反応の実施に用いられる非極性溶媒とは、誘電率、双極子能率あるいは水素結合パラメータを基準として選ばれるものであり、広義には、中程度の極性を有する溶媒が本発明において好ましい。例えば、20℃での誘電率が2～10の範囲の非極性溶媒が本発明においては好ましい溶媒である。

10

- 非極性溶媒の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロヘキサン等の炭化水素類；トリクロルエチレン、テトラクロルエチレン等のハロゲン化炭化水素類；1,4-ジオキサン、ジブチルエーテル等のエーテル類；メチルイソブチルケトン
15 等のケトン類；酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチル等のエステル類；エチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコール誘導体を挙げることができる。また、不飽和エチレン性化合物、例えば、1分子中に1個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する単量体を非極性溶媒として用いることもで
20 きる。これらの非極性溶媒のなかでも、芳香族炭化水素類を用いることが（a-1）成分と（a-2）成分との反応の面から好ましく、特に好ましい溶媒としてはトルエンを挙げることができる。

- 反応中の固形分濃度は30～90重量%の範囲が好ましい。固形分濃
25 度が30重量%未満、すなわち溶媒が70重量%を超える場合、コロイダルシリカ（a-1）とラジカル重合性シラン化合物（a-2）と

の反応が不十分であり、このような方法により作ったシラン化合物で化学修飾したコロイダルシリカを含む被覆組成物の硬化被膜はその透明性が劣るようになる。

- 5 一方、固形分濃度が90重量%を超えると、急激な反応が起こり、ゲルの生成等の問題が生じるようになる。

- (a-1)成分と(a-2)成分との反応温度は60~150℃の範囲が好ましい。反応温度が60℃未満の場合、反応が十分に進行せず、
10 反応に長時間を要し、一方、150℃を超えるとシラノールの縮合以外の反応が起こったり、またはゲルが生成する等の問題が起こるようになる。

- 反応工程でのコロイダルシリカ(a-1)の固形分と、ラジカル重合性シラン化合物(a-2)の固形分(シラノールとして換算)との
15 使用割合は、重量比で $(a-1)/(a-2) = 40 \sim 90/10 \sim 60$ 、好ましくは $50 \sim 80/20 \sim 50$ (合計100重量部)である。両者の使用割合が上記範囲をはずれた場合、例えば、コロイダルシリカ(a-1)が90重量部を超えると反応系が白濁したり、ゲルが生成したりする
20 等の問題が生じ、かくの如き製法によって得たシラン化合物で化学修飾したコロイダルシリカを含む被覆組成物により形成した硬化被膜にクラックが発生し易くなる。

- 一方、コロイダルシリカ(a-1)の量が40重量部未満では反応が不十分な場合があり、得られたコロイダルシリカを含む被覆組成物より形成した硬化被膜はその耐摩耗性や透明性が低下することが
25 ある。

コロイダルシリカ (a-1) をラジカル重合性シラン化合物 (a-2) で化学修飾した紫外線硬化性シリコーン (A) は、本発明の被覆組成物より形成する硬化被膜の耐摩耗性、耐候性、耐久性を改善する成分である。

- 5 (A) 成分の被覆組成物中での使用割合は、固形分量で (A) ~ (C) 成分からなる被覆組成物中 1~50 重量部、好ましくは 10~40 重量部となる量である。(A) 成分の使用割合が 1 重量部未満の被覆組成物より形成した塗膜は、十分な耐摩耗性、耐候性、耐久性の改善効果が得られず、一方、該 (A) 成分の含量が 50 重量部を超える被覆
10 組成物より形成した硬化被膜にクラックの発生が認められるようになる。

(B) 成分 (単量体混合物) について

- (B) 成分は、(A) 成分である紫外線硬化性シリコーンの本発明の
15 被覆組成物中での分散安定性を向上せしめる成分であり、均一に相分離を起こすことなく分散せしめるのに重要な成分である。

(B) 成分は主として、(b-1) 成分と (b-2) 成分とにて構成する。

20 (b-1) 成分

(b-1) 成分である上記一般式 (II) で示されるポリ [(メタ) アクリロイルオキシアルキル] イソシアヌレートは本発明の被覆組成物より形成した硬化被膜の耐摩耗性を高度に保ち、硬化被膜の強靱性、密着性を改善する成分である。

25

(b-1) 成分の具体例としては、トリス (アクリロイルオキシエ

チル) イソシアヌレート、トリス (メタクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、トリス (2-アクリロイルオキシプロピル) イソシアヌレート、トリス (2-メタクリロイルオキシプロピル) イソシアヌレート、ビス (アクリロイルオキシエチル) ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビス (メタクリロイルオキシエチル) ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビス (2-アクリロイルオキシプロピル) - 2-エトキシプロピルイソシアヌレート、ビス (2-メタクリロイルオキシプロピル) - 2-ヒドロキシプロピルイソシアヌレート、トリス (アクリロイルオキシエトキシエチル) イソシアヌレート、トリス (メタクリロイルオキシエトキシエチル) イソシアヌレート、ビス (アクリロイルオキシエトキシエチル) - 2-ヒドロキシエトキシエチルイソシアヌレート、ビス (メタクリロイルオキシエトキシエチル) - 2-ヒドロキシエトキシエチルイソシアヌレートなどを例示することができ、これらは1種で、または2種以上を混合して使用することができる。

これらのポリ [(メタ) アクリロイルオキシアルキル] イソシアヌレートの中でも、ビス (アクリロイルオキシエチル) ヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス (アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレートが硬化被膜の強靱性、耐候性、耐久性の改善効果が大きいいため、特に好ましいものである。

(b-2) 成分

(b-2) 成分である1分子中に少なくとも2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有し、脂環式骨格を持つウレタンポリ(メタ)アクリレートは、(A)成分である紫外線硬化型シリコーンの本発明の

被覆組成物中への分散安定性を向上させ、本発明の被覆材より形成した硬化塗膜中での紫外線硬化型シリコーン（A）の相分離を防止するのに最も効果のある成分であり、本発明の被覆組成物より形成した硬化被膜の強靱性、可撓性、耐クラック性、耐熱性、耐候性を改善するとともに、硬化被膜の透明性を改善する。

本発明に用いられるウレタンポリ（メタ）アクリレートは、紫外線硬化性シリコーン（A）との相溶性に優れるため、被膜を厚く形成しても透明な硬化被膜を得ることが可能となる。

脂環式骨格を有するウレタンポリ（メタ）アクリレート（b-2）としては、ヒドロキシル基を含有する（メタ）アクリレートと、脂環式骨格を有し分子内に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物とのウレタン化反応生成物、及び脂環式骨格を有し分子内に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートにポリオール、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミド系のジオールを反応させて付加体を合成した後、その残った末端イソシアネート基にヒドロキシル基を含有する（メタ）アクリレートを付加させたウレタン化反応生成物が挙げられる。

脂環式骨格を有するポリイソシアネート化合物の具体例としては、イソホロンジイソシアネート、トリス（6-イソシアナトヘキサメチレン）イソシアヌレート、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシル）イソシアネート、メチルシクロヘキサン-2,4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2,6-ジイソシアネート、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンなどのポリイソシアネート単量体、及びそのビューレット3量体、さらに、それらと各種ポリオールとの

付加体等を挙げることができる。好ましくは、イソホロンジイソシアネートまたはヘキサメチレンジイソシアネートの環化アダクト3量体であるトリス（6-イソシアナトヘキサメチレン）イソシアヌレート、及び1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンを挙げることができる。

付加体の合成に使用するポリオールは特に限定されないが、その具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリストール、ソルビトール、マンニトール、グリセリン等のアルキルポリオール及びこれらのポリエーテルポリオール；多価アルコールと多塩基酸から合成されるポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール等のポリエステルポリオール等が挙げられる。

15

ヒドロキシル基を含有する（メタ）アクリレートの具体例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等のモノエポキシ化合物とアクリル酸またはメタクリル酸との付加反応物；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールのモノアクリル酸エステルまたはモノメタクリル酸エステル；ポリカプロラクトンジオー

25

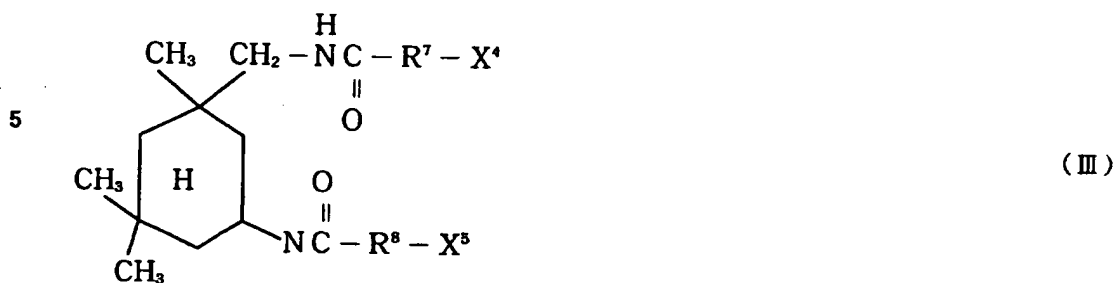
ルのモノアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル等が例示される。本発明においては炭素数4個以下のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートが（A）成分との相溶性に優れるため好ましく、さらに好ましくは、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートである。

ポリイソシアネートと、各種ジオールと、ヒドロキシル基を含有する（メタ）アクリレートとの反応は、ジラウリン酸n-ブチル錫等の錫系触媒の存在下に、イソシアネート基と水酸基がほぼ等量になるように用いて、60～70℃で数時間加熱する。反応物は、一般に高粘性となることが多いので、反応中、または反応終了後に、有機溶剤あるいは他の希釈モノマーで希釈するのが好ましい。

本発明における（b-2）成分は、上記のポリイソシアネート化合物とヒドロキシル基含有（メタ）アクリレートとを反応させて得たウレタンポリ（メタ）アクリレートが用いられるが、（A）成分との相溶性の点から、下記の一般式（III）で示されるウレタンポリ（メタ）アクリレートが好ましい。このうち、特にイソホロンジイソシアネート1モルに対し、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート2～2.5モルを反応させたウレタンポリ（メタ）アクリレートは、得られる硬化被膜の耐熱性と耐候性が優れているので好ましい。

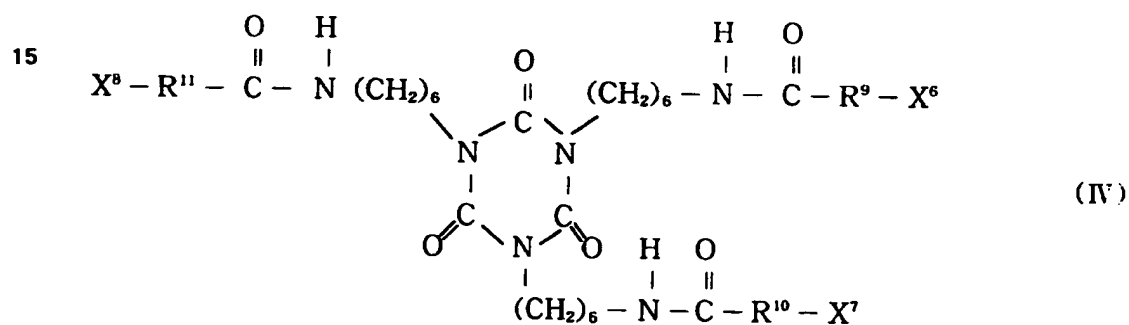
このモル比が2未満の場合、ポリイソシアネート成分が未反応で残ってしまい、残存イソシアネートと水分とが反応して尿素が発生し、硬化被膜が経時変化して、膜が黄変する等の不都合を生ずる。このモル比が2.5を超える場合、ヒドロキシル基含有（メタ）アクリレー

トが過剰に残ってしまうため、硬化被膜が親水化して耐水性や耐候性が悪くなる。



10 (式中、 X^4 、 X^5 は、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を示し、 R^7 、 R^8 は、アルキレンオキシ基またはポリアルキレンオキシ基を示し、 n は0～5の整数を示す。)

また(b-2)成分として、下記の一般式(IV)で示されるウレタンポリ(メタ)アクリレートの使用も好ましい。



20 (式中、 X^6 、 X^7 及び X^8 は、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を示し、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、アルキレンオキシ基またはポリアルキレンオキシ基を示す。)

25 これらのウレタンポリ(メタ)アクリレートは1種または2種以上を混合して用いてもよい。

(b-1)成分と(b-2)成分との使用割合は、重量比で(b-1) / (b-2) = 30~90 / 10~70、好ましくは40~80 / 20~60 (合計100重量部)である。使用割合が上記の範囲をはずれた場合、例えば、(b-2)成分が70重量部を超えると硬化被膜の耐摩耗性や密着性が低下し、一方、10重量部未満のときは紫外線硬化性シリコーン(A)との相溶性が低下し、このような組成の被覆組成物より形成した、硬化被膜の透明性が低下するようになる。

また、硬化被膜の密着性、可撓性、強靱性、耐候性、耐久性を改善する目的で、1分子中に1個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する単量体を本発明の被覆組成物に配合して用いることができる。具体的には、特開平7-109355号公報に記載の単量体を用いることができるが、中でも、下記の一般式(V)で示されるアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート(b-3)を併用するのが好ましい。



(式中、 R^{12} は、炭素数4~12の分岐又は直鎖の炭化水素基を示し、 X^9 、 X^{10} は、アクリロイル基またはメタクリロイル基を示す。)

この一般式(V)のうち、特に硬化被膜の密着性改善効果が大きい好適な具体例としては、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレートが挙げられる。

(b-3)成分の使用割合は、(B)成分100重量部中に20重量部以下の範囲で用いることができ、好ましくは2~20重量部の範囲、さらに好ましくは5~15重量部の範囲である。

この (b-3) 成分が 20 重量部を越えると、硬化被膜の耐摩耗性や硬化性が低下するとともに、紫外線硬化性シリコーン (A) との相溶性が低下し、硬化被膜の透明性が低下するようになる。

- 5 (B) 成分の使用割合は、(A) ~ (C) 成分からなる被覆組成物中 100 重量部中 45~95 重量部、好ましくは 60~90 重量部である。(B) 成分の使用割合が 45 重量部未満では十分な強靱性、密着性、耐熱性、耐候性が得られず、95 重量部を越えると耐摩耗性が低下する。

10 (C) 成分 (光重合性開始剤) について

本発明の被覆組成物は光重合開始剤 (C) 成分を含有する。

- (C) 成分の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、
15 ベンゾインイソブチルエーテル、アセトイン、ブチロイン、トルオイン、ベンジル、ベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、メチルフェニルグリオキシレート、エチルフェニルグリオキシレート、4,4-ビス (ジメチルアミノベンゾフェノン)、2-
20 ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン等のカルボニル化合物；テトラメチルチウラムジスルフィド等の硫黄化合物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物；
25 ベンゾイルパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシド等のパーオキシド化合物；2,4,6-トリメチルベン

ゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド化合物を挙げることができる。

- 5 好ましい開始剤の例としては、ベンゾフェノン、メチルフェニルグリオキシレート、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドであり、これらを単独で使用、または、2種以上併用してもよい。

10

(C)成分の使用割合は、(A)～(C)成分からなる被覆組成物100重量部中0.01～5重量部、好ましくは0.1～3重量部である。(C)成分の使用割合が5重量部を超えると硬化被膜が帯色し、耐候性が低下する。0.01重量部未満では重合反応が不十分である。

15

以上の(A)～(C)成分が本発明の被覆組成物を構成する必須成分であるが、さらに、耐候性、耐久性を改善する目的で本発明の被覆組成物に、(D)成分として紫外線吸収剤、及び(E)成分として光安定剤を添加することができる。

20

- (D)成分の紫外線吸収剤は特に限定されず、組成物に均一に溶解し、かつその耐候性が良好なものであれば使用可能であるが、組成物に対する良好な溶解性及び耐候性改善効果という点から、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸フェニル系、安息香酸フェニル系から誘導された化合物で、それらの最大吸収波長が
25 240～380nmの範囲である紫外線吸収剤が好ましい。特に、組成物

に多量に含有させることができるという点からベンゾフェノン系の紫外線吸収剤が、またポリカーボネート等の基材の黄変を防ぐことができるという点から、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤が好ましい。

5

紫外線吸収剤の具体例としては、2-ヒドロキシベンゾフェノン、5-クロロ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクチロキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-
10 2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニルサリシレート、3-ヒ
15 ドロキシフェニルベンゾエート、フェニレン-1,3-ジベンゾエート、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-
20 tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、ビス(2,4-ジメチルフェニル)-(2-ヒドロキシ)-4-(3-ミリスチルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル
25 ニルトリアジン等が挙げられる。これらは1種または2種以上を組み合わせて使用することができる。

上記した中でも、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタアクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、ビス(2,4-ジメチルフェニル)-(2-ヒドロキシ)-4-(3-ミリスチルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニルトリアジンから選ばれる
5 少なくとも1種を用いるのがより好ましい。

紫外線吸収剤の使用量は、(A)～(C)成分からなる被覆組成物100重量部に対して3～10重量部の範囲が好ましく、3重量部未満
10 で添加効果が十分でなく、10重量部を超えると硬化被膜の耐摩耗性が低下するようになる。

また、(E)成分として光安定剤としてヒンダードアミン系光安定剤を使用することができる。この光安定剤は、紫外線吸収剤と併用
15 して用いることで、硬化被膜の耐候性をより向上させる。ヒンダードアミン系光安定剤の具体例としては、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,
20 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)等が挙げられるが、これらの内、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケートが特に好ましい。光安定剤の使用量は、(A)～(C)成分からなる被覆組成物100重量部に対して0.05～1重量部の範囲とするのが好ましい。

本発明の被覆組成物には、さらに、必要に応じて、有機溶剤、酸

化防止剤、黄変防止剤、ブルーイング材、顔料、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、沈降防止剤、帯電防止剤、防曇剤等の各種の添加剤が含まれていてもよい。

- 5 (F) 成分として用いられる有機溶剤は、本発明の被覆材組成物に均一溶解性、分散安定性、さらには基材との密着性及び被膜の平滑性、均一性などを向上させることができるので、(A) ～ (E) 成分の合計量 100 重量部に対して、(F) 成分を 100～500 重量部、好ましくは 150～300 重量部の範囲で用いる方が好ましい。

10

- この有機溶剤 (F) は特に限定されるものではないが、具体的には、アルコール系、炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系、エーテル系、ケトン系、エステル系、多価アルコール誘導体等の有機溶剤から選ばれる少なくとも 1 種以上を挙げることができる。特に、被覆組成物の均一溶解性、分散安定性、さらには基材との密着性及び硬化被膜の平滑性、均一性などの面から、有機溶剤 (F) は、アルコール系有機溶剤 (f-1) 20～50 重量%、酢酸エステル系有機溶剤 (f-2) 20～50 重量%、アルキレンオキシアルキルアルコール系有機溶剤 (f-3) 5～30 重量%の組み合わせからなるものが特に好ましい。

- 20 さらに具体的には、(f-1) 成分としてはイソブタノール、n-ブタノールから選ばれる少なくとも 1 種、(f-2) 成分としては酢酸 n-ブチル、酢酸イソブチルから選ばれる少なくとも 1 種、(f-3) 成分としては 3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-2-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-2-ブタノールから選ばれる少なくとも 1 種の組み合わせからなる有機溶剤の混合物を用いることが特に好ましい。
- 25

本発明の被覆組成物を基材に塗布する方法は限定はなく、ハケ塗り、スプレーコート、ディップコート、スピコート、カーテンコートなどの常法によって行われる。

- 5 被覆組成物の塗布量としては、硬化被膜の膜厚が3～30 μm 、好ましくは5～25 μm 、特に好ましくは8～20 μm の範囲に塗布するのがよい。膜厚が3 μm 未満の場合は十分な耐摩耗性が得られず、30 μm を超える場合は、基材との密着性が低下したり、被膜にクラックが発生しやすくなったりする。

10

- 基材に塗布された被膜を硬化させる手段としては、 α 、 β 及び γ 線などの活性エネルギー線を照射する公知の方法を用いることができるが、本発明の被覆組成物を硬化させる手段としては紫外線を用いることが好ましい。紫外線発生源としては実用的、経済性の面から
- 15 紫外線ランプが一般に用いられている。具体的には、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプなどが挙げられる。照射雰囲気は空気でもよいし、窒素、アルゴン等の不活性ガスでもよい。

- 20 合成樹脂成形品表面に本発明の被覆組成物を塗布した後、紫外線放射エネルギーにて硬化させる前に、硬化被膜の基材に対する密着性向上を目的として、赤外線または熱風乾燥炉を用いて、20～120℃で1～60分間の熱処理を行ってもよい。

- 25 本発明の被覆組成物は、基材たる各種の合成樹脂成形品の表面の改質に使用できるが、この合成樹脂成形品としては、従来から耐摩

耗性や耐候性等の改善の要望のある各種の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂が挙げられる。具体例には、ポリメチルメタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリロニトリルースチレン共重合樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリメタクリルイミド樹脂、ポリアリルジグリコールカーボネート樹脂などが挙げられる。特に、ポリメチルメタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリルイミド樹脂は、透明性に優れ、かつ耐摩耗性改良要求も強いため、本発明の被覆組成物の基材として用いるのが特に有効である。また合成樹脂成形品とは、これらの樹脂からなるシート状成形品、フィルム状成形品、各種射出成形品などである。

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。なお、下記実施例及び比較例における「部」は重量部を表わす。

また、実施例及び比較例における評価は次のような方法で行った。

〈実施例〉

1. 耐摩耗性

(1) テーパー摩耗テスト

ASTM D-1044に準拠し、摩耗輪CS-10F、荷重500g、回転数500サイクルの条件で摩耗テストを行った。摩耗した後、試料を中性洗剤を用いて洗浄し、ヘーズメータで曇価を測定した。耐摩耗性は（摩耗後の曇価－摩耗前の曇価）で示される。

(2) スチールウールテスト

#000 スチールウール（日本スチールウール（株）、ボンスター（登

録商標))を1cm²の円形パッドに装着し、往復式摩耗試験機台上に保持された試料表面にこのパッドを置いて荷重1,000g下で50サイクル摩耗した。この試料を中性洗剤を用いて洗浄し、ヘーズメータで曇価を測定した。耐摩耗性は(摩耗後の曇価-摩耗前の曇価)で示される。

2. 密着性

試料表面にカミソリで縦、横それぞれ11本の1.5mm間隔で基材に達する傷を入れて100個のます目をつくり、セロハンテープ(巾25mm、ニチバン社製)をます目に対して圧着させて上方に急激にはがす。

密着性の評価は、残存ます目数/全ます目数(100)で示す。

3. 外観

(1) 透明性

A 法

ASTM D-1003に準拠し、ヘーズメータを用いて曇価を測定した。

B 法

暗所にて、ハロゲンランプを光源とした光(装置;ESCA ILLUMINATOR、MODELEL1-050、三菱レイヨン(株)製)を試料表面に照射させ、以下の基準で透明性を評価した。

○…透明で硬化被膜に濁りなし(曇価0~0.2%)

△…硬化被膜に少し濁りあり(曇価0.3~0.6%)

×…硬化被膜の濁りがはっきり判別できる(曇価0.7%以上)

(2) クラック

目視で観察し、以下の判定基準とした。

○…クラックの発生なし

△…若干のクラックの発生あり

5 ×…無数のクラックの発生あり

4. 耐熱性

試料を 130℃ の熱風炉中に 200 時間入れた後、外観を目視にて観察し、耐熱性の評価をした。

10 ○：変化なし

△：小さなクラックが若干発生した。

×：無数のクラックが発生した。

5. 耐候性テスト

15 サンシャインウエザオメータ（スガ試験機（株）、WEL - SUN - DC 型）を用い、ブラックパネル温度 63℃ 条件で、照射降雨 12 分、照射 48 分を 1 サイクルとする試験条件で 2,000 時間の加速暴露テストを行った。暴露終了のサンプルについて透明性を曇価で示し、被膜のクラックについては目視にて観察し、さらに密着性について評価した。

20

(A) 成分の合成

[合成例 1] 紫外線硬化性シリコーン（SC - 1）の合成

25 攪拌機、温度計及びコンデンサーを備えた 3 リットルの 4 ツ口フラスコに、イソープロパノールシリカゾル（分散媒；イソープロパノール、SiO₂ 濃度；30 重量％、一次粒子径；12m μ 、商品名；IPA -

ST、日産化学工業（株）（以下、IPA-STと略記する。）2,000部と、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（商品名；TSL-8370、東芝シリコン（株））（以下、TSL-8370と略記する。）382部を計量し、攪拌しながら昇温させ、揮発成分の還
5 流が始まると同時に0.001規定の塩酸水溶液を139部徐々に滴下させ、滴下終了後、還流下で2時間攪拌しながら加水分解を行った。加水分解終了後、常圧状態でアルコール、水等の揮発成分を留出させ、固形分（IPA-STのSiO₂ 600部とTSL-8370の317部の合計量917部）濃度が約60%の時点でトルエン600部を追加し、アルコー
10 ル、水等をトルエンと一緒に共沸留出させた。

さらに、トルエン1,500部を数回に分けて追加し、完全に溶媒置換を行い、トルエン分散系とした。このときの固形分濃度は約40重量%であった。さらに、トルエンを留出させながら110℃で4時間反応を行ない、固形分濃度を約60重量%とした。得られた紫外線硬化性シリコン（以下、SC-1と略記する。）は、黄色状でニュートン流体の透明、粘稠な液体であり、25℃の粘度が20センチポイズであった。また、固形分濃度は加熱残分で61重量%であった。なお、加熱残分は、 $(\text{加熱後の重量 (g)} / \text{加熱前重量 (g)}) \times 100$ （重量%）で示し、加熱条件は105℃で3時間である。

20

[合成例2] 紫外線硬化性シリコン（SC-2）の合成

IPA-STを2,290部、TSL-8370を295部に変更した他は、合成例1と同様な操作を行って紫外線硬化性シリコン（SC-2）を合成した。得られた紫外線硬化性シリコン（SC-2）は、黄色性
25 でニュートン流体の透明、粘稠な液体であり、25℃の粘度が14センチポイズであった。また、固形分濃度は加熱残分で61重量%であっ

た。

〔合成例 3〕紫外線硬化性シリコーン（SC-3）の合成

IPA-ST を 1,637 部、TSL-8370 を 491 部に変更した他は、
5 合成例 1 と同様な操作を行って紫外線硬化性シリコーン（SC-3）を
合成した。得られた紫外線硬化性シリコーン（SC-3）は、黄色性
でニュートン流体の透明、粘稠な液体であり、25℃の粘度が 42 セン
チポイズであった。また、固形分濃度は加熱残分で 61 重量%であっ
た。

10

（B）成分

（b-1）成分の合成

〔合成例 4〕ウレタンジアクリレート（UPA-1）の合成

攪拌棒、温度計を備えた 1 リットルの 3 ツ口フラスコに、2-ヒド
15 ロキシエチルアクリレート 243.6 部、ジラウリン酸ジ-n-ブチル
錫 0.23 部、ハイドロキノンモノメチルエーテル 0.3 部を計量し、55
℃で攪拌しながら、イソホロンジイソシアネート 222.0 部を 3 時間
かけて滴下した。滴下終了後、さらに 70℃で 8 時間反応を続行した
ところ粘度が高くなったため、酢酸 n-ブチルを用いて希釈し、最終
20 的な固形分濃度が 90 重量%であるウレタンジアクリレート（UPA-
1）を得た。

〔合成例 5〕ウレタンジアクリレート（UPA-2）の合成

攪拌棒、温度計を備えた 1 リットルの 3 ツ口フラスコに、ドデカブ
25 チレングリコール（商品名；PTG-850、保土谷化学工業（株）製、
分子量 850）425 部、ジラウリン酸ジ-n-ブチル錫 0.43 部、ハイ

ドロキノンモノメチルエーテル0.4部を計量し、55℃で攪拌しながら、イソホロンジイソシアネート222部を3時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに70℃で3時間反応させた後温度を60℃にして、2-ヒドロキシエチルアクリレート122部を2時間かけて滴下した。粘度が高くなったため、酢酸n-ブチルを193部添加し、70℃で5時間反応させ、固形分濃度が80重量%であるウレタンジアクリレート(UPA-2)を得た。

[合成例6] ウレタントリアクリレート(UPA-3)の合成

攪拌棒、温度計を備えた2リットルの3ツ口フラスコに、2-ヒドロキシエチルアクリレート365.4部、ジラウリン酸ジ-n-ブチル錫0.45部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.4部を計量し、55℃で攪拌しながら、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体でイソシアヌレート骨格を有するトリイソシアネート(商品名;デュラネートTPA-100、旭化成工業(株)製)543.1部を3時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに70℃で8時間反応を続行したところ粘度が高くなったため、酢酸n-ブチルを用いて希釈し、最終的な固形分濃度が90重量%であるウレタントリアクリレート(UPA-3)を得た。

20

[合成例7] 脂肪族ウレタンアクリレート(UPA-4)の合成

攪拌棒、温度計を備えた2リットルの3ツ口フラスコに、2-ヒドロキシエチルアクリレート243.6部、ジラウリン酸ジ-n-ブチル錫0.21部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.27部を計量し、55℃で攪拌しながら、ヘキサメチレンジイソシアネート168部を3時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに70℃で8時間反応を続行し、

ウレタントリアクリレート（UPA-4）を得た。

〔実施例 1〕

表 1 に示す組成で被覆組成物を調製した。この被覆組成物を用いて
5 メタクリル樹脂射出成形板（アクリペット（登録商標）VH、色調 001、
クリヤー、三菱レイヨン（株）製）3mm 厚にスプレー塗布し、室温
で 5 分間自然乾燥した後、乾燥機中 80℃で 5 分間加熱乾燥した。次
に、乾燥された試料を空気雰囲気中において高圧水銀灯を用い、1、
000mJ/cm²（波長 320～380nm の紫外線積算エネルギー）の紫外
10 線を照射し、硬化被膜の膜厚が 10 μm である耐摩耗性メタクリル樹
脂板を得た。性能の評価結果を表 2 に示す。

〔実施例 2～13、比較例 1～8〕

表 1 に示す組成で被覆組成物を調製した。この被覆組成物を用いて
15 ポリカーボネート樹脂射出成形板（レキサン LS-2 色調 111、ク
リヤー、ゼネラルエレクトリック社製）3mm 厚にスプレー塗布し、
室温で 5 分間自然乾燥した後、乾燥機中 80℃で 5 分間加熱乾燥した。
次に、乾燥された試料を空気雰囲気中において高圧水銀灯を用い、2、
000mJ/cm²（波長 320～380nm の紫外線積算エネルギー）の紫
20 外線を照射し、硬化被膜の膜厚が 10 μm である耐摩耗性ポリカーボ
ネート樹脂板を得た。性能の評価結果を表 2 に示す。

〔比較例 9〕

実施例 2 の UPA-1 の代わりに、UPA-4 を 24g 用いる以外は、
25 実施例 2 と同様にして、硬化被膜の膜厚が 10 μm である耐摩耗性樹
脂板を得た。性能の評価結果を表 2 に示す。

なお、表1において示す略記号は、以下の化合物を表わす。

UPA-1: 脂環式骨格を有するウレタンジ(メタ)アクリレート

UPA-2: 脂環式骨格を有するウレタンジ(メタ)アクリレート

UPA-3: 芳香族以外の環状脂肪族ウレタンポリ(メタ)アクリレー

5 ト

UPA-4: 直鎖状の脂肪族ウレタンポリ(メタ)アクリレート

TAEIC: トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート(商
品名; アロニックスM-315、東亜合成化学工業(株)製)

10 BAEIC: ビス(アクリロイルオキシエチル)ヒドロキシエチルイソ
シアヌレート(商品名; アロニックスM-215、東亜合成
化学工業(株)製)

NDDA: 1,9-ノナンジオールジアクリレート(商品名; ビスコ
ート#260、大阪有機化学工業(株)製)

15 APO: 2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキ
サイド(商品名; Lucirin-TPO、BASF(株)製)

MPG: メチルフェニルグリオキシレート(商品名; バイキュアー
55、ストウファー(株)製)

20 UVA: 2-(ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾト
リアゾール(商品名; チヌビン-PS、チバガイギー(株)
製)

HALS: ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケー
ート(商品名; サノールLS-770、三共(株)製)

25 溶剤1: イソ-ブチルアルコール

溶剤2: 酢酸n-ブチル

溶剤 3 : 1-メトキシ-2-プロパノール

溶剤 4 : トルエン

5

10

15

20

25

表 1 被覆組成物（重量％）

実施例	(A)成分		(b-1)成分		(b-2)成分の固形分				(b-3)成分	(C)成分	
	種類	固形分	TAEIC	BAEIC	UPA-1	UPA-2	UPA-3	UPA-4	NDDA	MPG	AP0
5	実施例1	SC-1	30	44	—	24	—	—	—	1	1
	実施例2	SC-1	30	44	—	24	—	—	—	1	1
	実施例3	SC-1	30	—	48	20	—	—	—	1	1
	実施例4	SC-1	30	24	20	24	—	—	—	1	1
	実施例5	SC-2	30	42	—	21	—	—	5	1	1
10	実施例6	SC-1	30	44	—	—	24	—	—	1	1
	実施例7	SC-2	30	—	48	20	—	—	—	1	1
	実施例8	SC-1	30	—	48	—	20	—	—	1	1
	実施例9	SC-3	10	59	—	—	29	—	—	1	1
	実施例10	SC-1	43	10	15	30	—	—	—	1	1
15	実施例11	SC-3	30	27	—	—	41	—	—	1	1
	実施例12	SC-1	30	—	55	13	—	—	—	1	1
	実施例13	SC-1	30	19	20	24	—	—	5	1	1
	比較例1	—	—	49	—	49	—	—	—	1	1
	比較例2	SC-1	70	14	—	14	—	—	—	1	1
	比較例3	SC-1	30	68	—	—	—	—	—	1	1
	比較例4	SC-1	30	—	68	—	—	—	—	1	1
	比較例5	SC-1	30	34	34	—	—	—	—	1	1
	比較例6	SC-1	30	—	—	68	—	—	—	1	1
	比較例7	SC-1	30	—	—	—	68	—	—	1	1
	比較例8	SC-1	30	—	—	—	—	68	—	1	1
	比較例9	SC-1	30	44	—	—	—	24	—	1	1

実施例2～13と比較例1～8は、表1の被覆組成物100重量部に対し、UVAを5重量部、HALSを0.2重量部添加。

表1の被覆組成物はすべて、溶剤1／溶剤2／溶剤3／溶剤4＝40／30／20／10（重量％）の割合の溶剤混合物で希釈し、被覆組成物の固形分を40％に調整した。

なお、比較例4は、特開平3－275769の実施例に相当する比較例であり、比較例9は、脂肪族ウレタンポリ（メタ）アクリレートを使用した例で、特開平4－214743の実施例に相当する。

表 2 性能評価結果

実施例	1. 耐摩耗性		2. 密着性	3. 外 観			4. 耐熱性	5. 耐候性		
	テーパ- 摩耗性	スチール- 摩耗性		透 明 性		クラック		透明性	密着性	クラック
				A法	B法					
実施例1	13.5	0.7	100/100	0.1	○	○	○	3.2	100/100	○
実施例2	14.6	1.0	100/100	0.2	○	○	○	2.0	100/100	○
実施例3	17.0	2.0	100/100	0.2	○	○	○	2.2	100/100	○
実施例4	15.5	1.5	100/100	0.2	○	○	○	2.3	100/100	○
実施例5	15.7	1.4	100/100	0.2	○	○	○	2.1	100/100	○
実施例6	12.5	0.7	100/100	0.2	○	○	○	2.7	100/100	○
実施例7	18.0	2.4	100/100	0.2	○	○	○	2.4	100/100	○
実施例8	15.7	1.2	100/100	0.2	○	○	○	2.6	100/100	○
実施例9	22.5	2.5	100/100	0.2	○	○	○	2.0	100/100	○
実施例10	10.0	0.8	100/100	0.1	○	○	○	2.6	100/100	○
実施例11	13.7	1.1	100/100	0.1	○	○	○	2.0	100/100	○
実施例12	16.2	1.7	100/100	0.3	○	○	○	3.1	100/100	○
実施例13	15.9	1.6	100/100	0.2	○	○	○	2.0	100/100	○
比較例1	45.0	8.8	100/100	0.2	○	○	○	3.9	100/100	○
比較例2	6.5	0.2	65/100	0.2	○	△	×	2.5	10/100	×
比較例3	12.3	0.9	100/100	0.5	△	○	△	4.5	100/100	△
比較例4	15.6	1.3	100/100	0.7	×	○	△	2.3	100/100	○
比較例5	14.0	1.1	100/100	0.6	△	○	△	2.2	100/100	○
比較例6	25.0	4.5	0/100	0.1	○	○	○	2.3	0/100	○
比較例7	27.0	5.5	0/100	0.1	○	○	○	2.1	0/100	○
比較例8	22.0	3.5	0/100	0.1	○	○	○	3.0	0/100	○
比較例9	14.5	0.9	100/100	0.5	△	○	×	4.4	50/100	△

産業上の利用可能性

本発明の被覆組成物は、硬化性に優れるばかりでなく、合成樹脂成形品の耐摩耗性改善効果にも優れるものであり、耐久性、耐候性の要求の強い自動車関連部品、特に、ヘッドランプレンズ、テールランプ、サイドランプなどの用途に特に有用である。

10

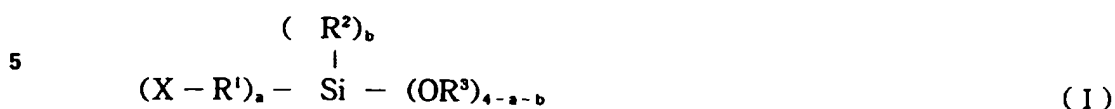
15

20

25

請 求 の 範 囲

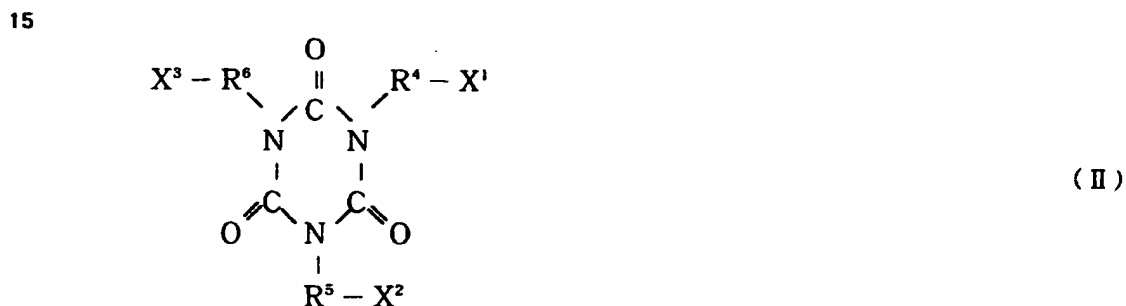
1. (A) (a - 1) コロイダルシリカ微粒子 40～90 重量% (固形分として) を、(a - 2) 下記の一般式 (I)



(式中、X は $CH_2 = CH - COO -$ 基、 $CH_2C(CH_3) - COO -$ 基、または $CH_2 = CH -$ 基、 R^1 は炭素数 0～8 のアルキレン基、 R^2 、 R^3 は炭素数 1～8 のアルキル基、a は 1～3 の正の整数、b は 0～2 の正の整数で、a + b は 1～3 の正の整数を表す。)

で示されるラジカル重合性シラン化合物またはその加水分解物 10～60 重量% (固形分として) で化学修飾した紫外線硬化性シリコーン 1～50 重量部 (固形分として)、

(B) (b - 1) 下記の一般式 (II)



(式中、 X^1 、 X^2 、及び X^3 は、アクリロイル基、メタクリロイル基、水素原子またはアルキル基を示し、これらのうち少なくとも 2 個はアクリロイル基またはメタクリロイルオキシ基であり、 R^4 、 R^5 及び R^6 はオキシアルキレン基またはポリオキシアルキレン基を示す。)

で示されるポリ [(メタ) アクリロイルオキシアルキル] イソシ

アヌレート 30～90 重量部と、(b-2) 1 分子中に少なくとも 2
 個の (メタ) アクリロイルオキシ基を有し、脂環式骨格を有す
 るウレタンポリ (メタ) アクリレート 10～70 重量部 (ただし、
 (b-1) 成分と (b-2) 成分の合計量を 100 重量部とする) と
 5 からの単量体混合物 45～95 重量部、及び

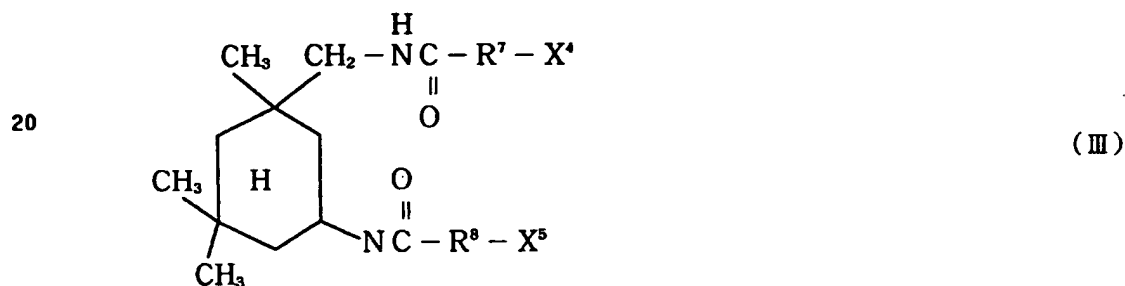
(C) 光重合開始剤 0.01～5 重量部、

(ただし (A) ～ (C) 成分の合計量を 100 重量部とする。)

からなることを特徴とする耐摩耗性被覆形成組成物。

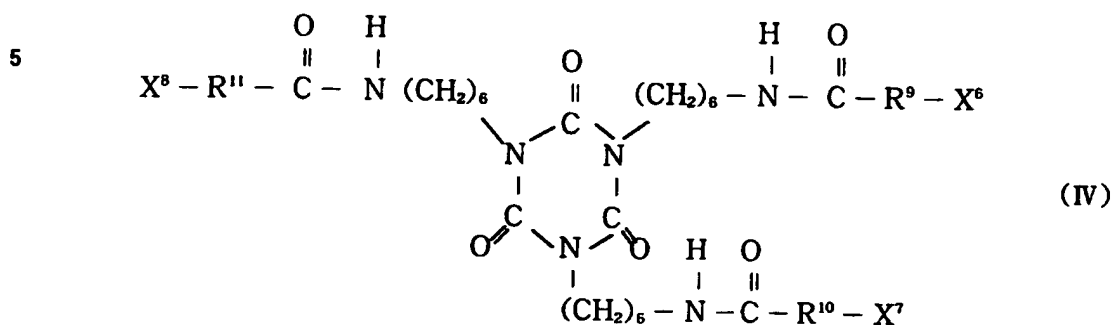
10 2. 請求の範囲 1 記載の被覆組成物 100 重量部に対して、(D) 紫
 外線吸収剤が 3～10 重量部、及び (E) ヒンダードアミン系光安
 定剤が 0.05～2 重量部配合されてなることを特徴とする請求項
 1 記載の被覆組成物。

15 3. 脂環式骨格を有するウレタンポリ (メタ) アクリレート (b-
 2) が下記の一般式 (Ⅲ) で示されるものであることを特徴とす
 る請求の範囲 1 記載の被覆組成物。



(式中、X⁴、X⁵ は、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイ
 25 ルオキシ基を示し、R⁷、R⁸ は、アルキレンオキシ基またはポリ
 アルキレンオキシ基を示し、n は 0～5 の整数を示す。)

4. 脂環式骨格を有するウレタンポリ(メタ)アクリレート(b-2)が下記的一般式(IV)で示されるものであることを特徴とする請求の範囲1記載の被覆組成物。



10 (式中、X⁶、X⁷及びX⁸は、アクリロイルオキシ基またはメタク
リロイルオキシ基を示し、R⁹、R¹⁰及びR¹¹は、アルキレンオキ
シ基またはポリアルキレンオキシ基を示す。)

5. 請求項1記載のポリ〔(メタ) アクリロイルオキシアルキル〕
15 イソシアヌレート (b-1) が、トリス (アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、トリス (メタクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、ビス (アクリロイルオキシエチル) ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビス (メタクリロイルオキシエチル) ヒドロキシエチルイソシアヌレートから選ばれる1種以上
20 であることを特徴とする請求の範囲1記載の被覆組成物。

6. 請求の範囲 1 記載の脂環式骨格を有するウレタンポリ（メタ）
 アクリレート（b-2）が、イソホロンジイソシアネートと 2-
 ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタ
 クリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒド
 ロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリ

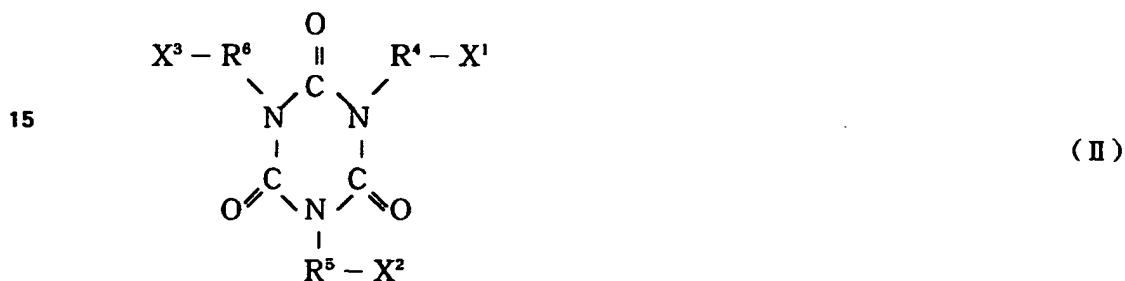
レート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレートから選ばれる1種以上との付加物であることを特徴とする請求の範囲1記載の被覆組成物。

5

7. 請求の範囲6記載の脂環式骨格を有するウレタンポリ(メタ)アクリレート(b-2)が、イソホロンジイソシアネート、1モルに対し、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、2~2.5モルを付加反応させることを特徴とする請求の範囲1記載の被覆組成物。

10

8. 請求の範囲1記載の(B)成分が、(b-1)下記の一般式(II)



20

(式中、X¹、X²、及びX³は、アクリロイル基、メタクリロイル基、水素原子またはアルキル基を示し、これらのうち少なくとも2個はアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基であり、R⁴、R⁵及びR⁶はオキシアルキレン基またはポリオキシアルキレン基を示す。)

25

で示されるポリ[(メタ)アクリロイルオキシアルキル]イソシアヌレート30~70重量部と、(b-2)1分子中に少なくとも2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有し、脂環式骨格を有す

るウレタンポリ（メタ）アクリレート 10～50 重量部と、（b-3）下記一般式（V）



（式中、 R^{12} は、炭素数 4～12 の分岐又は直鎖の炭化水素基を示し、 X^9 、 X^{10} は、アクリロイル基またはメタクリロイル基を示す。）
 5 で示されるアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート 2～20 重量部（但し、（b-1）成分、（b-2）成分及び（b-3）成分の合計量を 100 重量部とする）とからなる単量体混合物であることを特徴とする請求項 1 記載の被覆組成物。

10

9. 請求の範囲 1 記載の（C）成分である光重合開始剤が、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドとメチルフェニルグリオキシレートとの両者を組み合わせて用いることを特徴とする請求の範囲 1 記載の被覆組成物。

15

10. 請求の範囲 2 記載の紫外線吸収剤が、2-（2-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾール、ビス（2,4ジメチルチルフェニル）-（2-ヒドロキシ-4-（3-ミリスチルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ）フェニル）トリアジンから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の被覆組成物。

20

11. 請求の範囲 2 記載のヒンダードアミン系光安定剤が、ビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケート、ビス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケートから選ばれ

25

る少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の被覆組成物。

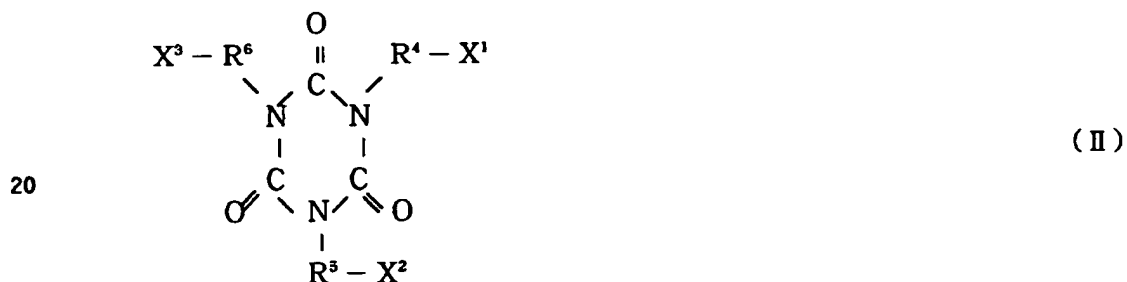
- 1 2. (A) (a-1) コロイダルシリカ微粒子 40~90 重量% (固
5 形分として) を、(a-2) 下記の一般式 (I)



(式中、XはCH₂=CH-COO-基、CH₂C(CH₃)-COO-
10 基、またはCH₂=CH-基、R¹は炭素数0~8のアルキレン基、
R¹、R³は炭素数1~8のアルキル基、aは1~3の正の整数、bは
0~2の正の整数で、a+bは1~3の正の整数を表す。)

で示されるラジカル重合性シラン化合物もしくはその加水分解
物 10~60 重量% (固形分として) で化学修飾した紫外線硬化性
15 シリコン 1~50 重量部 (固形分として)、

(B) (b-1) 下記の一般式 (II)



(式中、X¹、X²、及びX³は、アクリロイル基、メタクリロイル
基、水素原子またはアルキル基を示し、これらのうち少なくと
25 も2個はアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基で
あり、R⁴、R⁵及びR⁶はオキシアルキレン基またはポリオキシア

ルキレン基を示す。)

で示されるポリ [(メタ) アクリロイルオキシアルキル] イソシア
アレート 30~90 重量部と、(b-2) 1 分子中に少なくとも 2
個の (メタ) アクリロイルオキシ基を有し、脂環式骨格を有す
るウレタンポリ (メタ) アクリレート 10~70 重量部 (ただし、
5 (b-1) 成分と (b-2) 成分の合計量を 100 重量部とする) と
からなる単量体混合物 45~95 重量部、及び

(C) 光重合開始剤 0.01~5 重量部、

(ただし (A) ~ (C) 成分の合計量を 100 重量%とする。)

10 (D) (A) ~ (C) 成分の合計量 100 重量部に対して、紫外線
吸収剤が 3~10 重量部

(E) (A) ~ (C) 成分の合計量 100 重量部に対して、ヒンダー
トアミン系光安定剤が 0.05~2 重量部

15 (F) (A) ~ (C) 成分の合計量 100 重量部に対して、有機溶
剤が 100~500 重量部配合されてなることを特徴とする請求 1 記
載の被覆組成物。

1 3. 請求の範囲 12 記載の有機溶剤 (F) が、(f-1) アルコール
系有機溶剤 20~50 重量%、(f-2) 酢酸エステル系有機溶剤 20
20 ~50 重量%、(f-3) アルキレンオキシアルキルアルコール系
有機溶剤 5~30 重量% の組み合わせからなることを特徴とする
請求項 12 記載の被覆組成物。

1 4. 請求の範囲 12 記載の有機溶剤 (F) が、(f-1) イソブタノー
25 ル、n-ブタノールから選ばれる少なくとも 1 種、(f-2) 酢酸
n-ブチル、酢酸イソブチルから選ばれる少なくとも 1 種、(f-

3) 3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-2-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-2-ブタノールから選ばれる少なくとも1種の組み合わせからなることを特徴とする請求の範囲12記載の被覆組成物。

5

15. 請求の範囲1記載の被覆組成物の硬化被膜で、透明な熱可塑性基材を被覆した耐摩耗性被覆物品。

16. 請求の範囲15記載の透明な熱可塑性基材が、ポリカーボネートであることを特徴とする請求項15記載の耐摩耗性被覆物品。

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. -

PCT/JP96/02723

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C09D4/02, 175/16, C08J7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C09D4/02, 175/16, C08J7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 7-109355, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), April 25, 1995 (25. 04. 95), Claims 1 to 2; column 7, line 20 to column 9, line 50; column 15, line 34 to column 18 (table 2) (Family: none)	1 - 16
Y	JP, 7-68714, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), March 14, 1995 (14. 03. 95), Claims 1 to 4; column 2, line 37 to column 3, line 15; column 7, lines 1 to 29; column 10, line 20 to column 11, line 13; column 11, lines 38 to 47; column 15, table 1 to column 18, last line (Family: none)	1 - 16
Y	JP, 2-129235, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), May 17, 1990 (17. 05. 90), Claims 1 to 2; page 4, upper left column, lines 1 to 11; page 5, lower right column, line 7 to page 7, upper right column, line 10; page 10, table 1 (Family: none)	1 - 16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
November 30, 1996 (30. 11. 96)Date of mailing of the international search report
December 10, 1996 (10. 12. 96)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02723

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-214743, A (General Electric Co.), August 5, 1992 (05. 08. 92), Claims 1 to 18; column 11, line 5 to column 14, line 4 (Family: none)	1 - 16
A	JP, 3-275769, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), December 6, 1991 (06. 12. 91), Claims 1 to 2; page 4, lower right column, line 3 to page 6, lower left column, line 16 (Family: none)	1 - 16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C09D 4/02, 175/16
C08J 7/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C09D 4/02, 175/16
C08J 7/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 7-109355, A (三菱レイヨン株式会社) 25. 4月. 1995 (25. 04. 95), 特許請求の範囲第1-2項, 第7欄20行-第9欄50行, 第15欄34行-第18欄 (表2) (ファミリーなし)	1-16
Y	J P, 7-68714, A (三菱レイヨン株式会社) 14. 3月. 1995 (14. 03. 95), 特許請求の範囲第1-4項, 第2欄37行-第3欄15行, 第7欄1-29行, 第10欄20行-第11欄13行, 第11欄38-47行, 第15欄表1-第18欄末行 (ファミリーなし)	1-16
Y	J P, 2-129235, A (三菱レイヨン株式会社) 17. 5月. 1990 (17. 05. 90), 特許請求の範囲第1-2項, 第4頁左上欄1-11行, 第5頁右下	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 11. 96

国際調査報告の発送日

10.12.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川上 美秀

印

4 J 7824

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	欄7行-第7頁右上欄10行, 第10頁表-1 (ファミリーなし)	
A	JP, 4-214743, A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 5. 8月. 1992 (05. 08. 92), 特許請求の範囲第1-18項, 第11欄5行-第14欄4行 (ファミリーなし)	1-16
A	JP, 3-275769, A (三菱レイヨン株式会社) 6. 12月. 1991 (06. 12. 91), 特許請求の範囲第1-2項, 第4頁右下欄3行-第6頁左下欄16行 (ファミリーなし)	1-16